

ВЗАИМОСВЯЗЬ НАНОСТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИТ

А.В. Бервено, В.П. Бервено

Углеродные молекулярные сита (УМС) используются для очистки воздуха, разделения газов. Элементарные нанотекстурные фрагменты (ЭНТФ) УМС являются ассоциатами молекул аренов. Были изучены УМС из изотропного каменноугольного пека. Свойства УМС анализировали по данным хроматографии. Полученные данные сопоставляли с межплоскостным расстоянием, определяющим ширину пор, и электронно-обменными свойствами, определяющими энергию взаимодействия ЭНТФ УМС с сорбированными молекулами, которые оценивали с помощью квантово-химического моделирования. Окислительная активация исходных углеродных материалов с получением УМС происходит за счёт выгорания средней молекулы аренов в ассоциатах из трёх молекул – ЭНТФ матрицы исходных углеродных материалов. Изменение удерживаемых объёмов газов, коэффициентов селективности разделения (K_p) газов (H_2 / CO) определяется межплоскостным расстоянием, размерами и электронно-обменными свойствами молекул в ассоциатах аренов - ЭНТФ углеродной матрицы УМС.

ВВЕДЕНИЕ

Распределение по размерам, электронообменные свойства пространственных дефектов – пор в углеродных сорбентах определяет область их использования – от широко известных очистителей питьевой воды, до аккумуляторов водорода, литий-ионных аккумуляторов, и суперконденсаторов, носителей катализаторов в источниках тока нового поколения – топливных элементах. Механизм изменения свойств пространственных дефектов, в том числе и пор, в зависимости от температуры их формирования, несмотря на огромную значимость материалов из углерода в энергетике настоящего и будущего, в конструкционных материалах сегодняшнего дня, до настоящего времени мало изучен [1, 2, 3]. Существование в УМ элементарных нанотекстурных фрагментов (ЭНТФ) - пачек из трёх - пяти молекул известно со времен применения к ним рентгенодифракционных методов, с 40-х годов прошлого века - H.L. Riley, D.P. Riley (1943) P.B. Hirsch (1954) [4, 5]. За пределами внимания остается не только существование в углеродных материалах (УМ) нанофрагментов, состоящих из молекул аренов с обменно-связанными системами полисопряжения, но и влияние их обменного взаимодействия на свойства УМ [6]. С помощью электронной микроскопии высокого разрешения установлено, что молекулярные щелевые поры – пространство между 2-мя молекулами обособленных аренов, появляется после выгорания между ними третьей молекулы - M. Oberline, 1990 г. [7]. Следовательно, исходные материалы до активации (до взаимодействия с окислителем) состоят в

основном из НФ с тремя молекулами, а при взаимодействии с окислителем в НФ в первую очередь почему-то выгорают центральные молекулы – при сохранении боковых.

Эволюции пор в углеродных сорбентах – молекулярных ситах, и изменению их сорбционно-кинетических свойств, в зависимости от температуры получения, посвящена настоящая работа. Углеродные молекулярные сита (УМС) используются для разделения газов (O_2 , N_2 из воздуха; водорода, CH_4 , CO из синтез-газа). Для устойчивого получения углеродных молекулярных сит (УМС) с требуемыми свойствами необходимо знание закономерностей формирования их текстуры, а также связи её характеристик с сорбционными, кинетическими свойствами.

Эффективность разделения газов в углеродных молекулярных ситах определяется шириной щелевых пор, размером молекул аренов, боковые поверхности которых являются стенками пор.

Для выяснения роли электронообменных свойств молекул аренов – стенок пор УМС во взаимодействии с молекулами сорбатов в данной работе рассмотрели их связь с сорбционно-кинетическими характеристиками. Электроно-обменные свойства оценивали с помощью квантово-химического моделирования – по данным об энергиях образования однозарядных анионов, катионов и нейтральных молекул аренов.

ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ

Анализировали образцы углеродно-волоконистых молекулярных сит, полученных активацией в парах воды, по методике, по-

добной [8], восстановленные в H_2 при $300^\circ C$, и модели данных УМС. Углеродное волокно получали из расплава волокнообразующего каменноугольного пека, с температурой размягчения T_r $230^\circ C$. Пековое волокно формовали через фильеру с отверстием диаметром 0,3 мм в электростатическом поле. Полученное волокно с диаметром около 15 микрон принимали на сетку. Затем его стабилизировали в воздухе при нагревании до $300^\circ C$. Карбонизовали и активировали волокно в парах воды, при нагревании до 500, 600, 700, $800^\circ C$.

По данным электронной микроскопии высокого разрешения, дифракции рентгеновских лучей [9] установлено, что углеродные сорбенты состоят из нанотекстурных фрагментов, включающих несколько ароматических молекул. Средний размер ароматических молекул, входящих в УМС, активированных до $500^\circ C$, - около 0,7 нм – близок размеру молекулы коронена.

Известно, что при активации в углеродной матрице при обгаре до 20-30 % образуются поры размером около 0,3 – 0,4 нм – за счет выгорания одного графена между другими [7]. По данным исследований пек, пековое и углеродное волокно, как и УМС, полученные при $500^\circ C$, имеют подобный коронену элементный состав (таблица 1). Углеродные материалы с температурой термообработки (ТТО) $500-800^\circ C$, состоят в основном из трехслойных ассоциатов аренов высотой около 0,9-1,1 нм (Lc) с размером (La) – от 0,5 до 3 нм [4, 5].

Таблица 1

Элементный состав пека, пекового волокна и коронена

Элементный состав, %		
Образец	С	Н
Пек 85	94,64	5,36
Пековое волокно	94,74	5,25
Коронен	95,97	4,03

По результатам элементного анализа (таблица 1), и выше названных данных о размерах молекул в нанофрагментах, коронен: (La 6,8 А, D002 3,4 А, С-96%, Н-4%) возможно принять в качестве модели УВ, полученного при $500^\circ C$ для дальнейших расчётов. Коронен является моделью стенок пор УМС, полученных при $500^\circ C$, арены с 19, 37, 61 циклами – моделями стенок пор УМС, полученных при 600, 650, $700^\circ C$.

МЕТОДИКА РАБОТЫ

Сорбционные свойства УМС анализировали по данным газовой хроматографии водорода H_2 , монооксида углерода CO, гелия He. Оценивали значения удельных удерживаемых объёмов газов и коэффициентов селективности Kr разделения H_2 и CO. Kr оценивали из отношения удельных удерживаемых объёмов CO/ H_2 . Анализировали образцы углеродно-волокнистых молекулярных сит, полученных активацией в парах воды, при 500, 600, 700, $800^\circ C$ по методике, подобной [8]. Углеродное волокно получали из расплава волокнообразующего каменноугольного пека, с температурой размельчения T_r $230^\circ C$. Пековое волокно формовали через фильеру с отверстием диаметром 0,3 мм в электростатическом поле. Полученное пековое волокно с диаметром около 15 микрон принимали на сетку. Пековое волокно стабилизировали в воздухе при нагревании до $300^\circ C$. Карбонизовали и активировали волокно в парах воды, при нагревании до 500, 600, 700, $800^\circ C$. Активированное углеродное волокно набивали в колонки длиной 0,5 м, диаметром 3 мм. В качестве газа-носителя использовали аргон. Расход газа-носителя 10 мл/мин. Температура анализа $35^\circ C$, перед изучением селективности разделения CO/ H_2 , волокно восстанавливали H_2 при $300^\circ C$.

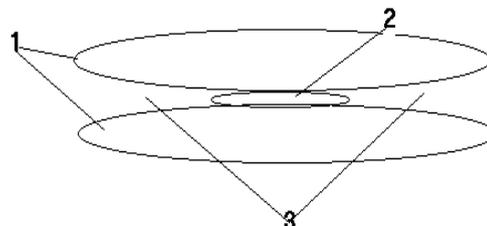


Рисунок 1. Схема структурного фрагмента УМС с полостью: 1- внешние графеновые слои; 2 - внутренний слой – сорбированная молекула; 3 - пространство между слоями – адсорбционный объем

Анализ изменения потенциалов ионизации и сродства к электрону молекул - стенок пор УМС проводили с помощью квантово-химического моделирования в полуэмпирической программе PM3 в пакете MOPAC, а также с помощью программы Hyperchem. В методе молекулярной механики (Chemoffice), а также в полуэмпирическом методе (PM3 Hyperchem), производили поиск энергетически и геометрически выгодного пространственного строения молекул, проводили оптимизацию структур нанофрагментов, в методе молекулярной динамики вычисляли значения энергий образования катионов, анионов, ней-

тральных молекул коронена, аренов с 19, 37, 61 циклами. В качестве распорки между внешними слоями в моделях используем молекулу сорбированного бензола (рисунок 1).

РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

Данные об удельных удерживаемых объемах (V_2) водорода H_2 , монооксида углерода CO , и об абсолютном удерживаемом объеме гелия в УМС представлены на рисунке 2. $V_2 H_2$ в УМС, полученных при 500 и 600°C (УМС500, УМС600), постоянны, в УМС 700 несколько меньше, и больше чем в два раза – в УМС800. $V_2 CO$ в УМС, полученном при 600°C несколько больше, чем в УМС500, в УМС700 меньше, чем в предыдущих УМС, а в УМС800 в 15 раз больше, чем в УМС700.

Изменение коэффициента селективности повторяет изменения удерживаемых объемов H_2 и CO , и изменяется от 10 для УМС500 до 14 для УМС600, 7 – УМС700, и до 33 для УМС800.

Увеличение температуры получения УМС сопровождается изменением размеров элементарных текстурных фрагментов, составляющих их матрицу: размеры молекул – стенок пор возрастают от 0,7 до 3 нм, а расстояние между этими стенками уменьшается - от 0,6 до 0,3-х нанометров [9]. Увеличения объема пор в элементарных текстурных фрагментах УМС от УМС 500 к УМС 800 происходит монотонно и не коррелирует с быстрым ростом удельных удерживаемых объемов от УМС700 к УМС800.

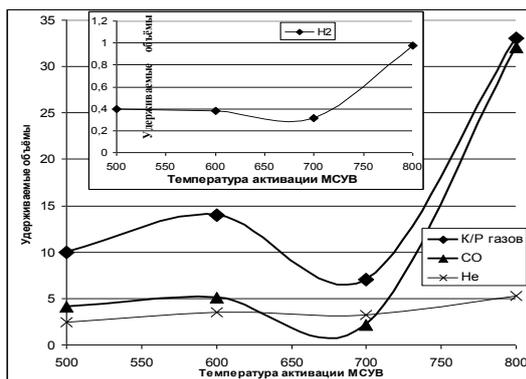


Рисунок 2. $V_2 H_2$, CO , удерживаемый объем He в УМС, и коэффициент селективности разделения H_2 , CO в активированном при 500, 600, 700 и 800°C, с восстановленной поверхностью

Вероятно, скачкообразное увеличение значения константы селективности газов для восстановленных УМС с температурой термообработки 800°C, может быть обусловлено

не только уменьшением размеров пор от 7 Å – в исходном УМС500 до 3 Å в УМС800, но и изменением электронообменной способности молекул – стенок пор в нанофрагментах УМС с увеличением температуры их активации. Для выяснения этого в программах Hyperchem и Chemoffice был проведен расчет общих энергий образования нейтральных молекул, а также однозарядных анионов и катионов и по изменению энергии оценили потенциал ионизации и сродство к электрону (рисунок 3).

Изменение потенциала ионизации молекул аренов – моделей стенок пор - коррелирует с ростом удельных удерживаемых объемов в УМС700 и 800 электроноакцептора CO , а сродства к электрону – с V_2 электронодонора H_2 в моделях молекул УМС700 (37) и 750°C (61 цикл) (рисунок 2, 3): V_2 увеличивается в 3 раза, K_p несколько больше, чем в 4, и электронообменная способность – ориентировочно также в 3 раза.

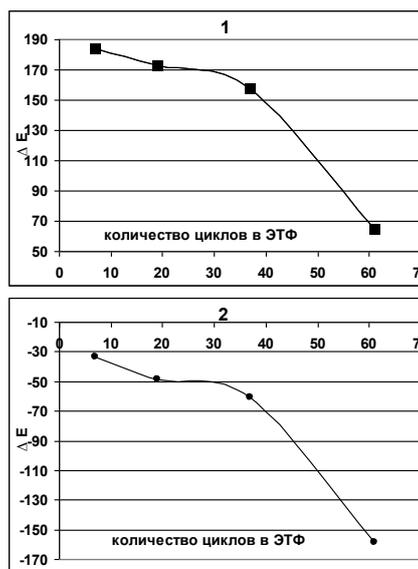


Рисунок 3. Изменение потенциалов ионизации (1) и сродства к электрону (энергии образования при отрыве (1) и присоединении (2) электрона) молекул аренов в зависимости от количества ароматических циклов в молекулах аренов, составляющих стенки пор в УВМ с T активации от 500 (7 циклов) до 600 (19), 700 (37) и 750°C (61 цикл)

Таким образом, быстрое увеличение $K_p H_2$ и CO в УМС800 в сравнении с УМС700 может быть объяснено изменением электронодонорной и электроноакцепторной способности молекул аренов, составляющих стенки пор в ассоциатах аренов - ЭНТФ углеродной матрицы УМС, а не только вариацией меж-

плоскостных расстояний и размеров стенок пор.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Изменение коэффициента селективности соответствует изменению удерживаемых объемов H_2 и CO , и изменяется от 10 для УМС500 до 14 для УМС600, 7 – УМС700, и до 33 для УМС800.

2. Увеличение температуры получения УМС сопровождается монотонным ростом ширины и уменьшением высоты элементарных текстурных фрагментов, составляющих их матрицу.

3. Увеличения объема пор в элементарных текстурных фрагментах УМС от УМС 500 к УМС 800 происходит монотонно и не коррелирует с быстрым ростом удельных удерживаемых объемов H_2 и CO от УМС700 к УМС800.

4. Быстрое увеличение селективности разделения H_2 и CO в УМС800 в сравнении с УМС700 объясняется изменением электронодонорной и электроноакцепторной способности молекул аренов, составляющих стенки пор в ассоциатах аренов - ЭНТФ углеродной матрицы УМС.

Авторы благодарят А.В.Волгина, Т.М. Наймушину за участие в подготовке образцов УМС, С.Ю.Лырщикова за обсуждение методики и результатов квантово-химического моделирования аренов, В.М. Пугачёва, В.Г.Додонова за выполнение рентгенодифракционного анализа образцов.

Работа выполнена при частичной поддержке фонда содействия развитию малых

форм предприятий в научно-технической сфере по программе "УМНИК", проект № 7961.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Stoeckli, F., Daguerre E., Gulliot A. (1999). Carbon, 37, [12], p.2075.
2. Stoeckli, F. and Centeno, T.A.. Carbon, 43, (2005), 1184-1190.
3. Junpirom, S., Do, D.D., Tangsathitkulchai, C. and Tangsathitkulchai, M. Carbon, 43, (2005), 1936-1943.
4. Blayden H.E., Gibson J., Riley H.L. An X-ray study of the structure of coals, cokes and chars. In the proc. of the conf. on the "Ultra-fine Structure of Coals & Cokes. June 24th – 25, 1943. The Royal Institution, London. Pp. 176 – 232.
5. Brown J. K., Hirsch P. B. Nature, v. 175 (1955), p.229.
6. Blumenfeld, L.A., Voevodsky, V.V. and Semenov, A.G. (1962). Applications of electron spin resonance in chemistry, SB RAS., Novosibirsk (in Russian). 240 pp.
7. Huttepain, M. and Oberlin, A. Carbon, 28, (1990), 103-111.
8. Pat. № 4,734,394 / Process for producing molecular sieve carbon / Kosaka. - March 29, 1988.
9. Бервено А.В., Бервено В.П., Лырщиков С.Ю., Когодеев С.Е. Зависимость селективности восстановленного и окисленного молекулярно ситового углеродного волокна от температуры активации // Международная конференция «Физико-химические процессы в неорганических материалах», Кемерово, 10-12 октября 2007.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ ТАЛЛИЯ ПРИ ФОТОЛИЗЕ АЗИДА ТАЛЛИЯ

Л.И. Шурыгина, Л.Н. Бугерко, Т.Ю. Кожухова

Методами масс-спектрометрии, спектроскопии и электронной микроскопии определены топография и кинетика накопления продуктов фотолиза $TlN_3(A)$. Оценены эффективные константы скорости фотолиза азидов таллия. В результате измерений фото-ЭДС, фототока, контактной разности потенциалов, вольт-амперных характеристик установлено, что при фотолизе азидов таллия формируются наноразмерные системы $TlN_3(A)$ – Тl. Предложена модель фотолиза $TlN_3(A)$, включающая стадии генерации, рекомбинации и перераспределения неравновесных носителей заряда в контактном поле, образования конечных продуктов фотолиза.